

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

06. 8. 2004

REC'D 30 SEP 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 8月26日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-301018
[ST. 10/C]: [JP2003-301018]

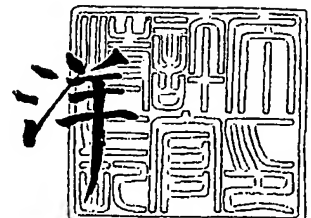
出 願 人
Applicant(s): 日本製紙株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 PA03-1332
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都北区王子 5 - 2 1 - 1 日本製紙株式会社 商品研究所内
 【氏名】 小澤 裕司
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都北区王子 5 - 2 1 - 1 日本製紙株式会社 商品研究所内
 【氏名】 茶谷 明伸
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都北区王子 5 - 2 1 - 1 日本製紙株式会社 商品研究所内
 【氏名】 竹林 邦朗
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都北区王子 5 - 2 1 - 1 日本製紙株式会社 技術研究所内
 【氏名】 越智 隆
【特許出願人】
 【識別番号】 000183484
 【氏名又は名称】 日本製紙株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100087631
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 滝田 清暉
【選任した代理人】
 【識別番号】 100110249
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 下田 昭
【選任した代理人】
 【識別番号】 100113022
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 赤尾 謙一郎
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 011017
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

支持体の少なくとも一方の面に、顔料及びバインダーを主成分とする塗工液をトランスファーロールコーターにより塗工後、乾燥してインク受理層を設けるインクジェット記録媒体の製造方法であって、前記顔料が吸油量 $100 \sim 180 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 、BET比表面積 $45 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、平均粒子径 $1.0 \sim 3.0 \mu\text{m}$ のシリカを含有し、かつ、前記塗工液のハーキュレス粘度が $5 \sim 30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることを特徴とするインクジェット記録媒体の製造方法。

【請求項 2】

前記シリカは、珪酸ソーダ水溶液を鉱酸及び／又は酸性金属塩水溶液により中和して得られた合成シリカスラリーを湿式粉碎して得られた合成シリカであることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット記録媒体の製造方法。

【請求項 3】

前記合成シリカは、前記珪酸ソーダ水溶液を硫酸アルミニウム水溶液により中和して得られることを特徴とする請求項 2 に記載のインクジェット記録媒体の製造方法。

【請求項 4】

前記顔料は、前記シリカ、及び平均粒子径 $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の炭酸カルシウムを含有することを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のインクジェット記録媒体の製造方法。

【請求項 5】

前記トランスファーロールコーターがゲートロールコーターであることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のインクジェット記録媒体の製造方法。

【請求項 6】

前記インク受理層の片面当たりの塗工量が $2 \sim 7 \text{ g} / \text{m}^2$ であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のインクジェット記録媒体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】インクジェット記録媒体の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、トランスファーロールコーターによりインク受理層を形成させるインクジェット記録媒体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方式は、各種の方法により飛翔させたインクの微小液滴を、紙などの記録用紙に付着させて画像や文字を形成させる記録方式である。この記録方式は、高速化、フルカラー化が容易である上、記録時の騒音が低く、装置が低価格なこともあって、家庭ユーザー用として目覚しく普及している。また、商業用途の分野において、可変情報（公共料金やクレジットの請求書や領収書、配送用伝票、広告など）の印刷は、従来ノンインパクト（NIP）印刷を用いていたが、最近では、ラインヘッドを有する高速インクジェットプリンターによる印刷に置き換わり始めている。

【0003】

インクジェット記録方式に用いる記録媒体は、PPC上質紙に風合いが似ている非塗工紙タイプと、インク受理層を設けた塗工紙タイプとに大別される。ホームページ印刷やビジネスレポートには安価な非塗工紙タイプのものが用いられ、デジタルカメラなどの出力には高精細画像を再現できる塗工紙タイプのものが用いられている。特に、インクジェット記録方式の用途拡大に伴い、塗工紙タイプのインクジェット記録媒体として、両面にも印刷可能で、又、高精細画像を安価に再現できるものが求められている。このため、インクジェット記録媒体の生産性を向上させてコスト低減を図るため、オンマシンコータで製造できる技術が要求されている。

また、インクジェットによる印字前に、記録媒体に予めオフセット印刷で背景（罫線やロゴマークなど）が印刷される場合もあり、インクジェット記録媒体にはオフセット印刷適性も要求されている。

【0004】

オンマシンコータでインクジェット記録媒体を製造する技術としては、オフセット印刷可能なインクジェット記録用紙をオンマシンコータで製造する技術（例えば特許文献1参照）が開示されている。又、一般印刷用紙を高速で製造する技術としては、ゲートロールコータで印刷用顔料と被紙とを製造する技術（例えば特許文献2参照）が開示されている。

【0005】

【特許文献1】特開2002-127587号公報

【特許文献2】特開平6-25997号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記特許文献1記載の技術の場合、オンマシンコータといってもトランスファーロールコーター（ゲートロールコーター、シムサイザーなど）での製造はできず、エアナイフコーターを適用できるに過ぎない。この理由は、トランスファーロールコーターで塗工するためにはハイシェア粘度の低い塗料を用いる必要があるが、上記特許文献1記載の技術においては、塗料のハイシェア粘度を低くするには塗料の固形分を低くすることしか採用できないため、結果としてトランスファーロールコーターを用いても所定の塗工量を付与できないことによる。ここで、所定の塗工量を得るために塗料の固形分を高くすると、トランスファーロールコーターでは塗工不良が生じてしまう。そして、エアナイフコーターで両面にインク受理層を設けたインクジェット記録媒体を生産することは困難であるため、両面印刷可能なインクジェット記録媒体の実現には至っていない。

【0007】

一方、上記特許文献2記載の技術は、一般的な顔料塗被紙の製造技術を開示するに過ぎず、インクジェット印刷適性についてはまったく検討されていない。

従って、本発明の目的は、インク受理層を両面に設け、オフセット印刷が可能でインクジェット記録適性にも優れ、高速塗工が可能なトランスファーロールコーターで製造可能なインクジェット記録媒体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、前述の課題を解決すべく鋭意検討した結果、顔料中に所定のシリカを含有させ、かつ所定粘度の塗工液を用いることにより、トランスファーロールコーターによりインク受理層を形成できることを見出した。

すなわち本発明の上記の目的は、支持体の少なくとも一方の面に、顔料及びバインダーを主成分とする塗工液をトランスファーロールコーターにより塗工後、乾燥してインク受理層を設けるインクジェット記録媒体の製造方法であって、前記顔料が吸油量 $100\sim180\text{ml}/100\text{g}$ 、BET比表面積 $45\sim200\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $1.0\sim3.0\mu\text{m}$ のシリカを含有し、かつ、前記塗工液のハーキュレス粘度が $5\sim30\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることを特徴とするインクジェット記録媒体の製造方法によって達成された。

【0009】

前記シリカとして、珪酸ソーダ水溶液を鉍酸及び／又は酸性金属塩水溶液により中和して得られた合成シリカスラリーを湿式粉碎して得られた合成シリカが好ましく、特に、珪酸ソーダ水溶液を硫酸アルミニウム水溶液により中和して合成シリカを得ることが好ましい。

さらに、前記顔料は、前記シリカ、及び平均粒子径 $0.2\sim1.0\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムを含有することが好ましい。

また、前記トランスファーロールコーターがゲートロールコーターであることが好ましく、前記インク受理層の片面当たりの塗工量が $2\sim7\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましい。

【発明の効果】

【0010】

本発明のインクジェット記録媒体の製造方法によれば、高いインクジェット適性（印字濃度、耐水性など）を有し、オフセット印刷適性も併せ持つインクジェット記録媒体を、高い生産性で製造できる。又、インク受理層を両面に設けることも容易である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下本発明の実施形態について説明する。本発明のインクジェット記録媒体は、支持体の少なくとも一方の面にインク受理層を設けてなり、又、必要に応じて両面にインク受理層を設けることができる。

【0012】

本発明に用いられる支持体は、シート状であればいずれのものを用いてもよいが、特に木材繊維を原料とする未塗工の紙を用いることが好ましい。この紙は抄紙用パルプを主体として構成される。抄紙用パルプとしてはLBKP、NBKPなどの化学パルプや、GP、TMPなどの機械パルプおよび古紙パルプが挙げられるが、本発明は特にこれらに限定されるものではなく、また、これらは必要に応じて単独または併用することができる。さらに、原紙中に内添する填料やサイズ剤、紙力増強剤などの各種内添薬品についても特に限定されるものではなく、公知の填料および各種内添薬品の中から適宜選択して使用することができる。また、必要に応じて、消泡剤、pH調整剤、染料、有機顔料、蛍光染料などを原紙に内添することも可能である。

【0013】

本発明におけるインク受理層は、顔料およびバインダーを主成分とし、この顔料が吸油量 $100\sim180\text{ml}/100\text{g}$ 、好ましくは $100\sim150\text{ml}/100\text{g}$ 、BET比表面積 $45\sim200\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $60\sim200\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $1.0\sim3$

・ $0\mu\text{m}$ のシリカを含有するものである。ここで、シリカの吸油量が $100\text{ml}/100\text{g}$ 未満であるとインク吸収性が低下し、 $180\text{ml}/100\text{g}$ を超えるとインク受理層の表面強度が低下する。また、シリカのBET比表面積が $45\text{m}^2/\text{g}$ 未満であるとインク吸収性が低下し、 $200\text{m}^2/\text{g}$ を超えると塗工液の粘度が高くなって操作性が悪化する。又、シリカの平均粒子径が上記範囲外であると印字濃度が低下する。

又、シリカの平均粒子径が $1.0\mu\text{m}$ 未満であると、シリカの間隙量が低下してインクを保持しにくくなり、インクが塗工層内部や支持体内部に浸透するため、印字濃度が低下する。一方、シリカの平均粒子径が $3.0\mu\text{m}$ を超えると、シリカ自体の不透明度が高くなって印字濃度が低下する。なお、シリカの平均粒子径は、レーザー法粒度測定機（例えば、マルバーン社製の商品名：マスターサイザーS型）を用いて測定することができる。

【0014】

上記したシリカとしては、理由は不明であるが、珪酸ソーダ水溶液を鉬酸及び／又は酸性金属塩水溶液により中和して得られた合成シリカスラリーを湿式粉碎して得られた合成シリカを用いると、インクジェット適性とオフセット印刷適性をともに具備するので好ましい。特に、珪酸ソーダ水溶液を硫酸アルミニウム水溶液により中和して得られる合成シリカスラリーを湿式粉碎して得られた合成シリカを用いると、塗工液の固形分濃度を高くしても、ハーキュレス粘度（ハイシェア粘度）を低く維持できるので好ましい。

上記した合成シリカは、例えば特開2002-274837号公報に記載された方法で得られた合成シリカスラリーを、さらに公知の粉碎処理機（サンドグラインダー等）を用いて湿式粉碎して得ることができる。

本発明においては、湿式粉碎処理後のシリカを、好ましくは乾燥工程を経ずに塗工液中に混合することで製造コストを削減でき、より安価にインクジェット記録用紙を製造することができる。

【0015】

又、上記顔料として、シリカの他に、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、カオリン、焼成クレー、有機顔料、酸化チタンなど、通常塗工紙用顔料として用いるものであればいずれも併用することができるが、塗工液の固形分濃度を高くし、かつ印字濃度を低下させないため、平均粒子径 $0.2\sim 1.0\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムをシリカと併用することが好ましい。特に、針状の軽質炭酸カルシウムをシリカと併用することが好ましい。

【0016】

インク受理層に用いるバインダーは特に制限はなく、例えば公知の樹脂から適宜選択することができるが、水溶性高分子接着剤、合成エマルジョン系接着剤など、水に溶解または分散可能なものが望ましい。水溶性高分子接着剤としては、デンプンまたはその変性物、ポリビニルアルコールおよびその変性物、カゼインなどを挙げることができる。また、合成エマルジョン系接着剤としては、アクリル樹脂系エマルジョン、酢酸ビニル樹脂系接着剤、スチレンブタジエンラテックス、ウレタン樹脂系エマルジョンなどを挙げることができるが、印字濃度の点から水溶性高分子接着剤を使用することが望ましい。具体的には、完全ケン化型ポリビニルアルコール、部分ケン化型ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、酸化デンプン、ヒドロエチル化デンプン、リン酸エステル化デンプンなどが挙げられる。

【0017】

本発明においては、アニオン性のインクジェット用インクに耐水性を付与するため、染料定着剤となるカチオン性樹脂がインク受理層に含まれていることが好ましい。このカチオン性樹脂としては、ジシアンジアミド・ホルムアルデヒド樹脂、ジエチレントリアミン・ジシアンジアミド・アンモニアクロライド縮合物、（メタ）アクリロイルオキシアクリルトリアルキルアンモニアクロライド重合体、エチレンイミン重合体、ジアリルアミン重合体、アンモニア・エピクロロヒドリン・ジメチルアミン共重合体などを使用することができる。

【0018】

また、本発明においては、インク受理層がトランスファーロールコーターにより高速（具体的には 300 m/min 以上、 1000 m/min 以上も可能）で塗工形成される。これにより、生産性が大幅に向上するとともに、支持体の両面にインク受理層を設けることもでき、両面印刷が可能なインクジェット記録媒体を安価に製造可能となる。トランスファーロールコーターとは、前計量方式（印刷塗工方式）で支持体に塗工液を塗布する（複数のロールやバーやブレード等で計量した塗工液を、アプリケーションロールを用いて支持体に塗布する）コーターであり、ブレードコーターやバーコーターなどの後計量方式（支持体に付着させた塗工液を掻き取る方式）で塗工するコーターと比較して、高速で塗工できる等の利点がある。

トランスファーロールコーターとしては、ゲートロールコーター、シムサイザーなどが挙げられ、これらは支持体に同時に両面塗工でき、マシン（抄紙機）上に容易に設置できる塗工方式である。

なお、トランスファーロールコーターは、オンマシンコーターでもオフマシンコーターでもよい。ここで、オンマシンコーターとは、支持体の製造機（抄紙機等）上に設置されて支持体の製造と同一ライン上で塗工するものであり、オフマシンコーターとは、支持体の製造機と別に設置され、製造された支持体を一旦巻取り、別ラインのコーターで塗工するものである。生産効率を向上させてコストダウンを図る点では、オンマシンコータートランスファーロールコーターを用いるのが好ましい。

【0019】

特に、支持体の片面あたり、一般に3本（両面計6本）のロールによって塗工するゲートロールコーターは、巻き線バーにより塗工液を計量し、支持体に塗工するシムサイザーに比べ、インク受理層（塗工面）の塗工量の均一性が高くなり、インクジェット適性、特にべた印字部の均一性が良好になるので好ましい。なお、従来のインクジェット記録媒体の製造における塗工方式としては、ブレードコーター、エアナイフコーター、バーコーター、カーテンコーターなどが用いられているが、これらの方式で支持体に同時に両面塗工することは困難であり、両面塗工するには、製造工程数の増加、乾燥負荷の増大などの問題が生じ、実用的でない。

【0020】

ここで、トランスファーロールコーターによる塗工を可能とするためには、インク受理層となる塗工液の粘度として、 8800 rpm 、 30°C におけるハーキュレス粘度が $5\sim 30\text{ mPa}\cdot\text{s}$ となるよう調整するのが好ましい。ハーキュレス粘度を上記範囲内に管理することで、トランスファーロールコーターによる高速塗工が安定して可能になる。すなわち、塗工液のハーキュレス粘度が $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満であると、操業上の問題は発生しないものの、後述する必要な塗工量を得ることができない、一方、ハーキュレス粘度が $30\text{ mPa}\cdot\text{s}$ を超えると、トランスファーロールコーターによる塗工時に、塗工液が飛散（通常「ジャンピング」と称される）して塗工不良を来すので、好ましくない。

【0021】

塗工液のハーキュレス粘度は、顔料の種類、形状、物性、バインダーの種類、物性、及び塗工液の濃度を変化させて調整することができる。具体的には、低重合度の水溶性高分子バインダーや低吸油量のシリカ（顔料）の使用、低濃度の塗工液の使用、アルミニウム添加により改質したシリカの使用により、塗工液のハーキュレス粘度を上記範囲に調整できる。ここで、ハーキュレス粘度とは、高いずり速度を与えたときの粘度（ハイシェア粘度）を示す。

【0022】

このように、上記塗工液のハーキュレス粘度を上記範囲内に調整することにより、塗工液量を支持体の片面当たり固形分で $2\sim 7\text{ g/m}^2$ となるよう管理できる。ここで、上記塗工液の塗工量が 2 g/m^2 未満であると、塗工ムラが生じて支持体表面をインク受理層で均一に覆うことができないため、インク吸収ムラが発生し、べた印字が不均一になる、つまりインクジェット適性が低下する。一方、塗工量が 7 g/m^2 を超えると、操業性が低下するとともに、記録媒体の断裁時の粉落ちなどが発生しやすくなるため望ましくない。

【0023】

また、トランスファーロールコーターを用いて上記範囲内に塗工量を管理するためには、塗工液中の固形分濃度を10%以上とするのが好ましく、特に20%以上とするのが好ましく、最も好ましくは30%以上とする。つまり、上記濃度が10%未満であると、トランスファーロールコーターで塗工を行うことはできるが、塗工液の固形分が低過ぎて塗工量を 2 g/m^2 以上にする事ができない。なお、上記濃度は高いほど好ましいが、あまり高いと粘土が上昇し過ぎて実用上問題があるので、通常は40%程度を上限とする。

【0024】

さらに、インク受理層として使用するバインダーの粘度、特にハイシェアー粘度が高いと、当然に塗工液の粘度も高くなるため、トランスファーロールコーターにおける作業が困難になる。例として、ゲートロールコーターにおいて、ハイシェアー粘度の高いバインダーを使用した場合、上記ジャンピングが起こる。従って、バインダーとしては重合度が1000以下のPVA、あるいはデンプンを使用することが望ましい。このようなPVAやデンプンをバインダーに用いると、塗工液中の固形分濃度を高く維持できるとともに、塗工液のハーキュレス粘度を低くすることができるので、上記ジャンピングの発生を抑制できる。

【0025】

なお、本発明の効果を損なわない範囲で、インク受理層中にサイズ剤、染料、蛍光染料、保水剤、耐水化剤、pH調整剤、消泡剤、潤滑剤、防腐剤、界面活性剤、導電剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などの添加剤を用いることが可能であり、特に、サイズ剤の添加により印字部のシャープさが向上するため、添加することは望ましい。なお、各種添加剤の使用に当たっては、上記カチオン性樹脂との相溶性の点からカチオン性あるいはノニオン性であることが望ましい。

【0026】

以下に、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。又、以下の「部」、「%」は特に断らない限り重量部、重量%とし、水溶液等の場合は固形分に換算した値を示す。

【0027】

(シリカの製造)

第1工程；反応容器(200L)中で市販の3号珪酸ソーダ(SiO_2 : 20.0%、 Na_2O : 9.5%)を水で希釈し、 SiO_2 が6.7%の希釈珪酸ソーダ溶液200Lを調製した。この珪酸ソーダ溶液を85℃に加熱したのち、中和当量の10%に相当する量の硫酸アルミニウム(Al_2O_3 分の濃度8重量%、以下「バンド」と表示)を200g/分の滴下速度で、粗大ゲルが発生しない充分な強撹拌下で添加し、その後、中和当量の30%に相当する量の硫酸(濃度98%)を上記同様に充分な強撹拌下で添加した。添加終了後、得られた部分中和液を撹拌下で熟成処理すると同時に、縦形サンドグラインダー(容量7.57L、直径1mmのガラスビーズの充填率70%)を用いて粒径7 μm を目標に循環粉碎処理した。この熟成、粉碎処理を3時間行った。

第2工程；次いで、スラリー温度を90℃に昇温し、第1工程と同濃度の硫酸を第1工程におけるのと同じ条件で、中和当量の80%まで添加し、撹拌下で32分間熟成した。

第3工程；引き続き、熟成後のスラリーに上記と同濃度の硫酸を76g/分の添加速度で同様に添加し、スラリーのpHを6に調節した。

湿式粉碎による粉碎；第3工程終了後のスラリーを濾過、水洗し、純水にリパルプして水和珪酸スラリーを回収した。得られたスラリーを、液状を示す濃度まで希釈し、ビーズ径0.6~0.8mmのガラスビーズ(東洋パロティーニ社製)の充填率が80%となる横型サンドグラインダーにこの希釈スラリーを投入し、湿式粉碎を行った。

【0028】

(シリカの特性の測定)

平均粒子径：分散剤としてヘキサメタリン酸ソーダ0.2%を添加した純水中に試料ス

ラリーを滴下混合し、均一分散剤とし、レーザー法粒度測定機（マルバーン社製マスターサイザー S 型）を使用して測定した。

BET 比表面積：Micromeritics 社製ジェミニ 2360 型を用い、窒素吸着量により算出した。

吸油量：JIS K5101 に準じて測定した。

【0029】

（シリカの分類）

前述のシリカの製造法において、湿式粉碎の処理時間を調整し、以下の 4 種類のシリカを得た。吸油量 $147 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 、BET 比表面積 $80 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、平均粒子径 $2.1 \mu\text{m}$ のシリカをシリカ A とした。同様に、吸油量 $122 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 、BET 比表面積 $83 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、平均粒子径 $1.3 \mu\text{m}$ のシリカをシリカ B とし、吸油量 $170 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 、BET 比表面積 $81 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、平均粒子径 $2.7 \mu\text{m}$ のシリカをシリカ C とし、吸油量 $214 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 、BET 比表面積 $78 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、平均粒子径 $3.4 \mu\text{m}$ のシリカをシリカ D とした。

【0030】

（塗工液のハーキュレス粘度の測定）

ハーキュレス粘度計（熊谷理機工業社製、MODEL HR-801C）を用いて測定した。

【0031】

（記録媒体サンプルの作製）

広葉樹漂白クラフトパルプ（濾水度 350 ml c. s. f ）からなるパルプスラリー 100 部に対して、填料として炭酸カルシウム 15 部、内添サイズ剤（サイズパイン NT-87：荒川化学社製）0.4% カチオン化デンプン 0.8 部を添加して、ツインワイヤー型抄紙機で坪量 $80 \text{ g} / \text{m}^2$ になるように抄造し、実施例および比較例に示す塗工液をオンマシン上に設置されたゲートロールコーターにて塗工し、乾燥後、さらにカレンダー処理（線圧 $200 \text{ kg} / \text{cm} \cdot 2 \text{ NIP}$ ）を行い、記録媒体サンプルを作製した。

【実施例 1】

【0032】

広葉樹漂白クラフトパルプ（濾水度 350 ml c. s. f ）からなるパルプスラリー 100 部に対し、填料として炭酸カルシウム 15 部、内添サイズ剤（サイズパイン NT-87：荒川化学社製）0.4% カチオン化デンプン 0.8 部を添加し、ツインワイヤー型抄紙機で坪量 $80 \text{ g} / \text{m}^2$ になるように抄造して支持体を得た。

この支持体の両面に、シリカ A 100 部、ポリビニルアルコール（PVA 103：クラレ社製）50 部、カチオン性樹脂（ポリアミンエピクロロヒドリン、アニオン要求量： $6 \text{ meq} / \text{g}$ 、分子量 100000）20 部、カチオン性サイズ剤（SS335：日本 PMC 社製）10 部からなる塗工液（固形分：28%、ハーキュレス粘度： $19.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ）を、オンマシン上に設置されたゲートロールコーターにて塗工し、乾燥後さらにカレンダー処理（線圧 $200 \text{ kg} / \text{cm} \cdot 2 \text{ NIP}$ ）を行い、サンプルを得た。塗工液の塗工量は片面 $4.7 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。

【実施例 2】

【0033】

シリカ A に代えてシリカ B を 100 部用いたこと以外は実施例 1 とまったく同様にして塗工液（固形分：28%、ハーキュレス粘度： $19.8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ）を調製し、この塗工液を実施例 1 とまったく同様にして上記支持体に塗工し、サンプルを得た。塗工液の塗工量は片面 $4.7 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。

【実施例 3】

【0034】

シリカ A に代えてシリカ C を 100 部用いたこと以外は実施例 1 とまったく同様にして塗工液（固形分：28%、ハーキュレス粘度： $19.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ）を調製し、この塗工液を実施例 1 とまったく同様にして上記支持体に塗工し、サンプルを得た。塗工液の塗工

量は片面 5.2 g/m^2 であった。

【実施例 4】

【0035】

塗工液の塗工量を片面 2.5 g/m^2 としたこと以外は実施例 1 とまったく同様にしてサンプルを得た。

【実施例 5】

【0036】

塗工液の塗工量を片面 6.7 g/m^2 としたこと以外は実施例 1 とまったく同様にしてサンプルを得た。

【実施例 6】

【0037】

塗工液の塗工量を片面 9.2 g/m^2 としたこと以外は実施例 1 とまったく同様にしてサンプルを得た。

【実施例 7】

【0038】

シリカ A50 部に対して、軽質炭酸カルシウム（タマパール 123CS：奥多摩工業社製）50 部、ポリビニルアルコール（PVA103：クラレ社製）25 部、ヒドロキシエチル化デンプン（ペンフォードガム 295：日成共益社製）25 部、カチオン性樹脂（ポリアミンエピクロロヒドリン、アニオン要求量： 6 meq/g 、分子量：100000）20 部、カチオン性サイズ剤（SS335：日本PMC社製）10 部からなる塗工液（固形分：30%、ハーキュレス粘度： $19.9 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ）を用いたこと以外は実施例 1 とまったく同様にしてサンプルを得た。塗工液の塗工量は片面 4.6 g/m^2 であった。

【実施例 8】

【0039】

シリカ A50 部に対して、軽質炭酸カルシウム（タマパール 123CS：奥多摩工業社製）50 部、ポリビニルアルコール（PVA103：クラレ社製）25 部、ヒドロキシエチル化デンプン（ペンフォードガム 295：日成共益社製）25 部、カチオン性樹脂（ポリアミンエピクロロヒドリン、アニオン要求量： 6 meq/g 、分子量：5000）20 部、カチオン性サイズ剤（SS335：日本PMC社製）10 部からなる塗工液（固形分：30%、ハーキュレス粘度： $19.1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ）を用いたこと以外は実施例 1 とまったく同様にしてサンプルを得た。塗工液の塗工量は片面 5.3 g/m^2 であった。

【実施例 9】

【0040】

シリカ A50 部に対して、軽質炭酸カルシウム（タマパール 123CS：奥多摩工業社製）50 部、ポリビニルアルコール（PVA103：クラレ社製）25 部、ヒドロキシエチル化デンプン（ペンフォードガム 295：日成共益社製）25 部、カチオン性樹脂（ポリアミンエピクロロヒドリン、アニオン要求量： 3 meq/g 、分子量：100000）20 部、カチオン性サイズ剤（SS335：日本PMC社製）10 部からなる塗工液（固形分：30%、ハーキュレス粘度： $19.4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ）を用いたこと以外は実施例 1 とまったく同様にしてサンプルを得た。塗工液の塗工量は片面 4.6 g/m^2 であった。

【実施例 10】

【0041】

シリカ A50 部に対して、軽質炭酸カルシウム（タマパール 123CS：奥多摩工業社製）50 部、ポリビニルアルコール（PVA103：クラレ社製）25 部、ヒドロキシエチル化デンプン（ペンフォードガム 295：日成共益社製）25 部、カチオン性樹脂（ポリアミンエピクロロヒドリン、アニオン要求量： 7 meq/g 、分子量：500000）20 部、カチオン性サイズ剤（SS335：日本PMC社製）10 部からなる塗工液（固形分：30%、ハーキュレス粘度： $20.2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ）を用いたこと以外は実施例 1 とまったく同様にしてサンプルを得た。塗工液の塗工量は片面 4.6 g/m^2 であった。

【0042】

(比較例1)

シリカAに代えてシリカDを100部用いたこと以外は実施例1とまったく同様にして塗工液（固形分：30%、ハーキュレス粘度：21.8 mPa・s）を調製し、この塗工液を実施例1とまったく同様にして上記支持体に塗工し、サンプルを得た。塗工液の塗工量は片面5.1 g/m²であった。

【0043】

(比較例2)

シリカAに代えてシリカE（吸油量：82 ml/100 g、BET比表面積：95 m²/g、平均粒子径：0.5 μm）を100部用いたこと以外は実施例1とまったく同様にして塗工液（固形分：28%、ハーキュレス粘度：18.5 mPa・s）を調製し、この塗工液を実施例1とまったく同様にして上記支持体に塗工し、サンプルを得た。塗工液の塗工量は片面5.0 g/m²であった。

【0044】

(比較例3)

シリカ（ファインシールX37（トクヤマ社製）、吸油量：260 ml/100 g、BET比表面積：275 m²/g、平均粒子径：2.7 μm）100部に対して、ポリビニルアルコール（PVA103：クラレ社製）40部、ヒドロキシエチル化デンプン（ペンフォードガム295：日成共益社製）40部、カチオン性樹脂（ポリアミンエピクロロヒドリン、アニオン要求量：6 meq/g、分子量：100000）20部、カチオン性サイズ剤（SS335：日本PMC社製）10部からなる塗工液（固形分：25%、ハーキュレス粘度：17.0 mPa・s）を用いたこと以外は実施例1とまったく同様にしてサンプルを得た。塗工液の塗工量は片面4.9 g/m²であった。このサンプルは表面強度が弱いため、乾燥時に塗工層の脱落が発生した。

【0045】

(比較例4)

シリカA100部に対して、ポリビニルアルコール（PVA117：クラレ社製）50部、カチオン性樹脂（ポリアミンエピクロロヒドリン、アニオン要求量：6 meq/g、分子量：100000）20部、カチオン性サイズ剤（SS335：日本PMC社製）10部からなる塗工液（固形分：20%、ハーキュレス粘度：39.5 mPa・s）を用い、実施例1とまったく同一の支持体上に塗工を試みたが、塗工液の飛散（ジャンピング）が激しく、サンプルを得ることができなかった。

【0046】

(比較例5)

乾式粉碎シリカ（NIPSIL743（日本シリカ工業社製）、吸油量160 ml/100 g、BET比表面積40 m²/g、平均粒子径1.5 μm）100部に対して、ポリビニルアルコール（PVA103：クラレ社製）50部、カチオン性樹脂（ポリアミンエピクロロヒドリン、アニオン要求量：6 meq/g、分子量：100000）20部、カチオン性サイズ剤（SS335：日本PMC社製）10部からなる塗工液（固形分：28%、ハーキュレス粘度：19.7 mPa・s）を用いたこと以外は実施例1とまったく同様にしてサンプルを得た。塗工液の塗工量は片面4.9 g/m²であった。このサンプルの乾燥時に、塗工層の脱落が若干発生した。

【0047】

各実施例及び比較例について、以下の方法で評価を行った。

1) 印字濃度

SCITEX6240システムプリンター（SCITEX社製）でサンプルにインクジェット印字（黒）し、24時間後の印字濃度をマクベス濃度計（RD918）で測定した。印字濃度が1.2未満であると、印字濃度の低下が目立って好ましくない。

2) 耐水性

上記SCITEX6240システムプリンターでサンプルに「電」の文字をインクジェット印字（黒）し、3時間経過後に20 μlの水を印字部に滴下し、耐水性を評価した。

○：印字部の滲みがほとんど見られない。

△：印字部の滲みが見られるが、文字の判別はできる。

×：印字部が滲み、文字の判別がほとんどできない。

3) オフセット印刷適性

オフセット印刷機（印刷速度：70m/分）で印刷し、評価した。

◎：全く問題なく操業できるレベル。

○：わずかに塗工層の粉落ち等が発生するが、問題なく操業できるレベル。

△：若干、ブランケットの汚れ、印字部のかすれなどが発生するが、操業可能なレベル。

×：ブランケットの汚れ、印字部のかすれが発生し、操業上問題となるレベル。

4) オンマシンコータでの塗工適性

○：塗工液の飛散（ジャンピング）、塗工層の脱落がほとんど発生しない。

△：塗工液の飛散（ジャンピング）、塗工層の脱落が若干発生し、操業効率の低下となるレベル。

×：塗工液の飛散（ジャンピング）、塗工層の脱落が発生し、操業上大きな問題となるレベル。

【0048】

結果を表1に示す。

【表1】

	顔料中シリカ				顔料中炭酸カルシウム	塗工液				評価			
	種類	吸油量 (mL/100g)	BET比表面積 (m ² /g)	平均粒子径 (μm)		片面塗工量 (g/m ²)	ハーキルス粘度 (mPa・s)	固形分濃度 (重量%)	印字濃度	耐水性	オフセット 印刷適性	オフセット 印刷適性	オンマシ 塗工適性
実施例1	シリカA	147	80	2.1	-	4.7	19.0	28.0	1.33	○	○	○	○
実施例2	シリカB	122	83	1.3	-	4.9	19.8	28.0	1.30	○	○	○	○
実施例3	シリカC	170	81	2.7	-	5.2	19.5	28.0	1.31	○	○	○	○
実施例4	シリカA	147	80	2.1	-	2.5	19.0	28.0	1.29	○~△	○	○	○
実施例5	シリカA	147	80	2.1	-	6.7	19.0	28.0	1.34	○	○	○	○
実施例6	シリカA	147	80	2.1	-	9.2	19.0	28.0	1.33	○	△	○	○
実施例7	シリカA	147	80	2.1	有	4.6	19.9	30.0	1.30	○	◎	◎	○
実施例8	シリカA	147	80	2.1	有	5.3	19.1	30.0	1.23	○	◎	◎	○
実施例9	シリカA	147	80	2.1	有	4.6	19.4	30.0	1.35	△	◎	◎	○
実施例10	シリカA	147	80	2.1	有	4.6	20.2	30.0	1.34	△	◎	◎	○
比較例1	シリカD	214	78	3.4	-	5.1	21.8	30.0	1.22	○	△~×	△	△
比較例2	シリカE	82	95	0.5	-	5.0	18.5	28.0	1.12	○	○	○	○
比較例3	シリカ	260	275	2.7	-	4.9	17.0	25.0	1.33	○	×	×	×
比較例4	シリカA	147	80	2.1	-	塗工不能	39.5	20.0	-	-	-	-	-
比較例5	乾式シリカ	160	40	1.5	-	4.9	19.7	28.0	1.29	○	△~×	△	△

【0049】

表1から明らかなように、各実施例の場合、印字濃度、耐水性、オフセット印刷適性、及びオンマシン塗工適性にいずれも優れ、オフセット印刷及び両面印刷ができ、オンマシントランスファーロールコーターで製造可能なインクジェット記録媒体であることが判明した。

特に、顔料中にシリカに加え、軽質炭酸カルシウムを含有させた実施例7～10の場合、オフセット印刷適性が最も優れたものとなった。なお、塗工量が 7 g/m^2 を超えた実施例6の場合、他の実施例に比べてオフセット印刷適性が若干悪化した。

【0050】

これに対して、顔料中シリカの吸油量が 180 ml/100 g を超え、平均粒子径が $3.0\text{ }\mu\text{m}$ を超えた比較例1の場合、オフセット印刷適性が大幅に低下した。又、顔料中シリカの吸油量が 100 ml/100 g 未満で、平均粒子径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満となった比較例2の場合、印字濃度が大幅に低下した。顔料中シリカの吸油量が 180 ml/100 g を超え、BET比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ を超えた比較例3の場合、オフセット印刷適性とオンマシン塗工適性がいずれも大幅に低下した。塗工液のハーキュレス粘度が $30\text{ mPa}\cdot\text{s}$ を超えた比較例4の場合、オンマシンゲートロールコーターでの塗工ができなかった。さらに、顔料中シリカのBET比表面積が $45\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であった比較例5の場合、オフセット印刷適性とオンマシン塗工適性がいずれも大幅に低下した。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 オフセット印刷及び両面印刷が可能で、オンマシントランスファーロールコーターで製造可能なインクジェット記録媒体の製造方法を提供する。

【解決手段】 支持体の少なくとも一方の面に、顔料及びバインダーを主成分とする塗工液をトランスファーロールコーターにより塗工後、乾燥してインク受理層を設けるインクジェット記録媒体の製造方法であって、前記顔料が吸油量 $100 \sim 180 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 、BET比表面積 $45 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、平均粒子径 $1.0 \sim 3.0 \mu\text{m}$ のシリカを含有し、かつ、前記塗工液のハーキュレス粘度が $5 \sim 30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-301018
受付番号	50301405317
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0092
作成日	平成15年 8月27日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 8月26日

特願 2 0 0 3 - 3 0 1 0 1 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 3 4 8 4]

1. 変 更 年 月 日

1 9 9 3 年 4 月 7 日

[変 更 理 由]

名 称 変 更

住 所

東 京 都 北 区 王 子 1 丁 目 4 番 1 号

氏 名

日 本 製 紙 株 式 会 社